



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-37549

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月26日

G 03 C 1/72  
G 03 F 7/10

7267-2H  
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 13 頁)

⑮ 発明の名称 光可溶化組成物

⑯ 特 願 昭58-146095

⑰ 出 願 昭58(1983)8月10日

⑱ 発 明 者 青 合 利 明 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

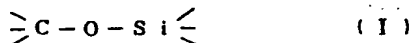
⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地  
会社

# 明 細 書

1. 発明の名称 光可溶化組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 活性光線の照射により、酸を発生し得る化合物、及び(b) 下記一般式(I)で示される、酸により分解し得るシリルエーテル基を少なくとも1個有し、現像液中でのその溶解度が酸の作用により増大する化合物、を含有する光可溶化組成物。



3. 発明の詳細な説明

本発明は、平版印刷版、多色印刷の校正刷、オーバーヘッドプロジェクター用図面、IC回路、ホトマスクの製造に連する光可溶化組成物に関する。更に詳しくは、(a) 活性光線の照射により、酸を発生し得る化合物、及び(b) 酸により分解し得るシリルエーテル基を少なくとも1個有する化合物、を含有する新規な光可溶化組成物に関する。

活性光線により可溶化する、いわゆるポジチフに作用する感光性物質としては、従来オルトキノ

ンジアジド化合物が知られており、実際平版印刷版、ホトレジスト等に広く利用されてきた。このようなオルトキノンジアジド化合物としては、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記されている。

これらのオルトキノンジアジド化合物は、活性光線の照射により分解を起こして5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となることを利用したものであるが、いずれも感光性が不十分である

という欠点を有する。これは、オルトキノンジアジド化合物の場合、本質的に量子収率が1を越えないということに由来するものである。

オルトキノンジアジド化合物を含む感光性組成物の感光性を高める方法については、今までいろいろと試みられてきたが、現像時の現像許容性を保持したまま感光性を高めることは非常に困難であつた。例えば、このような試みの例として、特公昭48-12242号、特開昭52-40125号、米国特許第4,307,173号などの明細書に記載された内容を挙げることができる。

また最近、オルトキノンジアジド化合物を用いずにポジティブに作用させる感光性組成物に関して、いくつかの提案がされている。その1つとして、例えば特公昭56-2696号の明細書に記載されているオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物が挙げられる。しかし、この場合も、オルトキノンジアジドの場合と同じ理由で感光性が十分とは言えない。また、これとは別に接触作用により活性化される感光系を使用し、

- 3 -

の速度が遅い為、実際の使用に十分な感光性を示さない。またオルトエステル又はアミドアセタール化合物の場合及び、エノールエーテル化合物の場合、更にN-アシルイミノ炭酸化合物の場合は確かに高い感光性を示すが、経時での安定が悪く、長期に保存することができない。主鎖にオルトエステル基を有するポリマーの場合も、同じく高感度ではあるが、現像時の現像許容性が狭いという欠点を有する。

本研究の目的は、これらの問題点が解決された新規な光可溶化組成物を提供することである。即ち高い感光性を有し、現像時の現像許容性が広い新規な光可溶化組成物を提供することである。

本研究の別の目的は、経時での安定性が優れ長期に保存が可能な新規な光可溶化組成物を提供することである。

本研究の更に別の目的は、製造が簡便で容易に取得できる新規な光可溶化組成物を提供することである。

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を

- 5 -

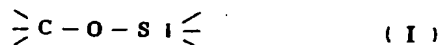
感光性を高める方法として、光分解で生成する酸によつて第2の反応を生起させ、それにより露光域を可溶化する公知の原理が適用されている。

このような例として、例えば光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-13342号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、及び主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越える為、高い感光性を示す可能性があるが、アセタール又はO、N-アセタール化合物の場合、及び主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーの場合、光分解で生成する酸による第2の反応

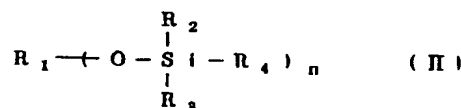
- 4 -

を加えた結果新規な光可溶化組成物を用いることで前記目的が達成されることを見出し本発明に到達した。

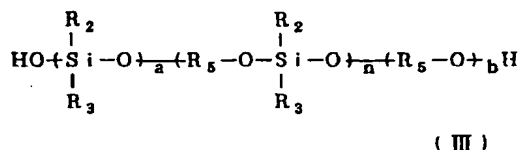
即ち本発明は、(a)活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、及び(b)一般式(I)で示される、酸により分解し得るシリルエーテル基を少なくとも1個有し、現像液中でのその溶解度が酸の作用により増大する化合物、を含有する光可溶化組成物を提供するものである。



好ましくは、一般式(I)で示される酸により分解し得るシリルエーテル基を有する化合物が下記一般式(II)又は(III)で示される化合物であることを特徴とする。



- 6 -



式中  $\text{R}_1$  は置換基を有していてもよい  $m$  個の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は同一でも相異していてもよく、それぞれ水素原子、アルキル、置換基を有していてもよいアリール又はアラルキル、ハロゲン、もしくは  $-\text{OR}_6$  を示す。好ましくは炭素数  $1 \sim 4$  個のアルキル、クロル、もしくは  $-\text{OR}_6$ 、更に好ましくは炭素数  $1 \sim 4$  個のアルキル、又は  $-\text{OR}_6$  を示す。 $\text{R}_5$  は置換基を有していてもよい  $2$  個の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。 $\text{R}_6$  は置換基を有していてもよいアルキル、アリール、もしくはアラルキル基、好ましくは炭素数  $1 \sim 8$  個のアルキル、又は炭素数  $6 \sim 15$  のアリール基を示す。また  $\text{R}_5$  と  $\text{R}_6$  が結合して脂肪族環又は芳香族環の一部を形成してもよい。 $m$ 、 $n$  は正の整数、好ましくは  $m$

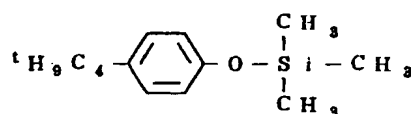
- 7 -

は  $1 \sim 1000$ 、 $n$  は  $1 \sim 500$  の整数を示す。

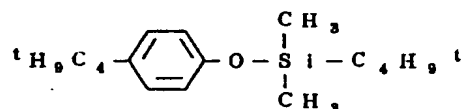
$a$ 、 $b$  はそれぞれ  $0$  又は  $1$  を示す。

一般式 (I) で示されるシリルエーテル基を少なくとも  $1$  個有する化合物の具体例としては、次に示すものが含まれる。

No. 1

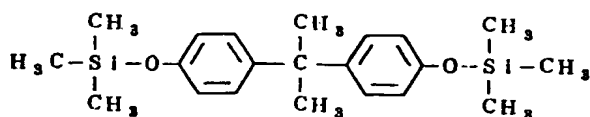


No. 2

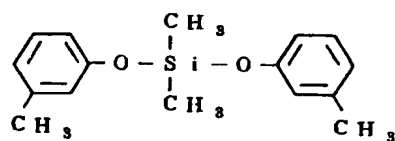


- 8 -

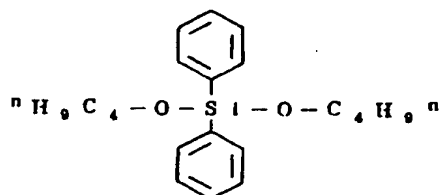
No. 3



No. 4

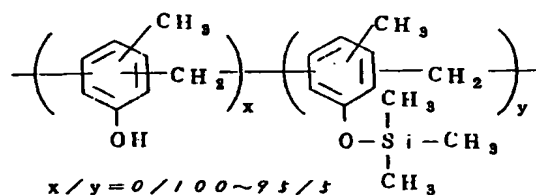


No. 5

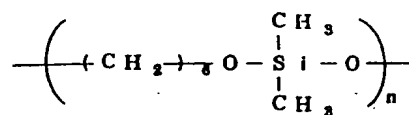


- 9 -

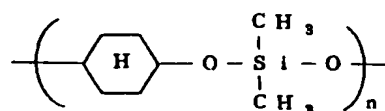
No. 6



No. 7

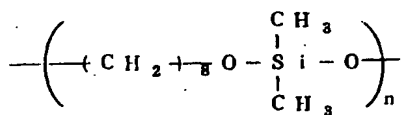


No. 8

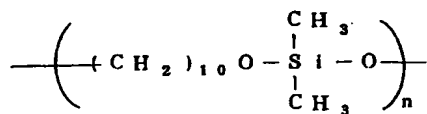


- 10 -

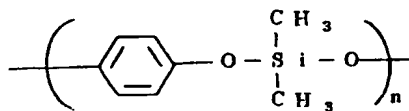
No. 7



No. 8

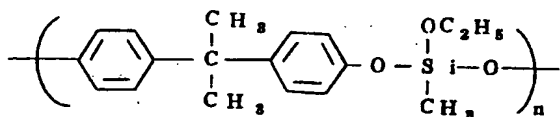


No. 9

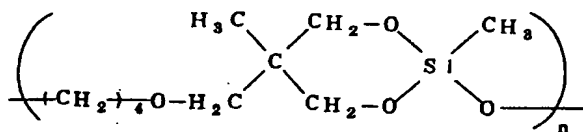


- / -

No. 10



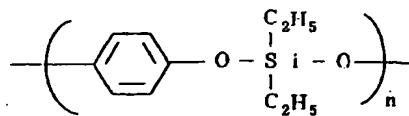
No. 11



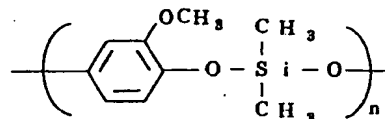
これらの酸により分解し得るエステル基を少なくとも1個有する化合物と組合せて用いる、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物としては多くの公知化合物及び混合物、例えば、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムの  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$

- / 3 -

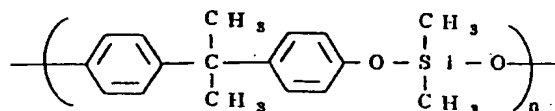
No. 12



No. 13



No. 14



- / 2 -

$\text{ClO}_4^-$  などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物組合せ物が適当である。もちろん、米国特許第3,779,778号及び西ドイツ国特許第2,610,842号の明細書中に記載された光分解により酸を発生させる化合物も本発明の組成物として通ずる。更に適当な染料と組合せて露光の際、未露光部と露光物の間に可視的コントラストを与えることを目的とした化合物、例えば特開昭55-77742号、同57-16323号の明細書に記載された化合物も本発明の組成物として使用することができる。

上記光分解により酸を発生させる化合物の中では特にオルトキノンジアジドスルホニルクロリドが好ましい。というのは、露光の際3つの酸基(即ち塩酸、スルホン酸、カルボン酸)が形成される為、比較的大きい割合で前記シリルエーテル基を分解させることができるからである。

これらの活性光線の照射により酸を発生し得る化合物と前記酸により分解し得るシリルエーテル

- / 4 -

基を少なくとも1個有する化合物との割合は、重量比で0.01:1~2:1であり、好ましくは0.05:1~0.8:1で使用される。

本発明の光可溶性組成物は、上記活性光線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸により分解し得るシリルエーテル基を少なくとも1個有する化合物の組合せのみで使用する事ができるが、アルカリ可溶性樹脂と混合して用いた方が好ましい。好適なアルカリ可溶性樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的には、フェノールホルムアルデヒド樹脂、オークレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂などが含まれる。更に特開昭50-125806号公報に記載されている様に上記のようなフェノール樹脂と共に、ヒープテルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用すると、一層好ましい。アルカリ可溶性樹脂は、感光性レジスト形成性組成物の全重量を基準として約40

-15-

使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、トルエン、酢酸エチルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして上記成分中の濃度（添加物を含む全固形分）は、2~50重量%である。このうち、本発明の組成(a)+(b)の好ましい濃度（固形分）は0.1~25重量%である。また、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば一般的に固形分として0.5~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布量が少なくなるにつれ感光性は大になるが、感光膜の物性は低下する。

本発明の光可溶性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、親水化処理したアルミニウム板、たとえばシリケート処理アルミニウム板、陽極酸化アルミニウム板、砂目立てしたアルミニウム板、シリケート電着したアルミニウム板があり、その他亜鉛板、ステンレス板、

-17-

〜約90重量%、より好ましくは60~80重量%含有させられる。

本発明の光可溶性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤及び前記酸を発生し得る化合物の酸発生効率を増大させる化合物（所謂増感剤）などを含有させることができる。好適な染料としては油溶性染料及び塩基性染料がある。具体的には、オイルイエロー4101、オイルイエロー4130、オイルピンク4312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー4603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエン化学工業株式会社製）クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などをあげることができる。

本発明の光可溶性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで

-16-

クローム処理銅板、親水化処理したプラスチックフィルムや紙を上げることができる。

また印刷用校正版、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム第2原図用フィルムの製造に適する支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセートフィルム等の透明フィルムや、これらのプラスチックフィルムの表面を化学的あるいは物理的にマツト化したものをあげることが出来る。ホトマスク用フィルムの製造に適する支持体としてはアルミニウム、アルミニウム合金やクロムを蒸着させたポリエチレンテレフタレートフィルムや着色層をもうけたポリエチレンテレフタレートフィルムをあげることが出来る。またホトレジストとして上記以外の種々の支持体、例えば銅板、銅メッキ板、ガラス板上に本発明の光可溶性組成物を塗布して使用される。

本発明に用いられる活性光線の光源としては例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。また高密度エネルギービーム（レーザー

-18-

ビーム又は電子線)による走査露光も本発明に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴソレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザーなどが挙げられる。

本発明の光可溶性組成物にたいする現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定さ

- 19 -

ン70mlに溶解し、攪拌しながらこれにヘキサメチルジシラザン7.8g(0.048mole)、引き続きトリメチルクロシラン2.6g(0.024mole)を室温下、滴下ロートより15分間かけて添加した。添加後、室温にて5時間攪拌を続けた。生成した白色の塩(塩化アンモニウム塩及び/又はピリジンの塩酸塩)を分別し、ピリジン溶液を減圧下濃縮した。得られた褐色粘稠液体をメチルエチルケトン20mlに溶解し、ヘキサン700ml中へ攪拌しながら投入した。伊過、乾燥により、灰褐色粉末18gを得た。

#### 合成例3.(化合物例14の合成)

1,6-ヘキサジオール11.9g(0.10/mole)、ピリジン17.4g(0.220mole)、脱水蒸留したトルエン80mlの混合物に、ジクロロジメチルシラン12.9g(0.100mole)のトルエン20ml溶液を、攪拌及び氷冷下、滴下ロートより30分間かけて添加した。添加後50℃にて、3時間攪拌を続けた。生成した白色の塩(ピリジンの塩酸塩)を分別し、

- 21 -

れるものではない。

#### 合成例1.(化合物例14の合成)

p-tert.-ブチルフェノール15.1g(0.10/mole)をピリジン70mlに溶解し、攪拌しながら、これにヘキサメチルジシラザン7.8g(0.048mole)、引き続きトリメチルクロシラン2.6g(0.024mole)を室温下、滴下ロートより15分間かけて、添加した。添加後、室温にて5時間攪拌を続けた。生成した白色の塩(塩化アンモニウム塩及び/又はピリジンの塩酸塩)を分別し、ピリジン溶液を減圧下濃縮した。得られた無色透明液体をビグリュウ・クライゼン(Vigreux-Claisen)カラムを用いて真空蒸留した。無色透明液体(b.p.67℃/0.4mmHg)、収量16.4g。NMR、元素分析により、その構造が化合物例14であることを確認した。

#### 合成例2.(化合物例14の合成)

m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂12.1g(0.10/mole)をピリジン20-

トルエン溶液を減圧下濃縮した。その後、真空下(約1mmHg)、約80℃に加熱しながら10時間乾燥させた。無色透明粘稠液体、収量16g。NMRにより、その構造が化合物例14であることを確認した。更にVPO(Vapour Pressure Osmometer)により数平均分子量を測定したところ、 $\bar{M}_n = 2040$ であつた。

#### 合成例4.(化合物例14の合成)

合成例3における1,6-ヘキサジオールの代わりに1,4-シクロヘキサジオール11.7g(0.10/mole)を使用し、合成例3と同様に反応、後処理を行つた。無色透明粘稠液体、収量16.5g。NMRによりその構造が化合物例14であることを確認し、VPOにより数平均分子量を測定したところ $\bar{M}_n = 1440$ であつた。

#### 合成例5.(化合物例14の合成)

合成例3における1,6-ヘキサジオールの代わりに、ハイドロキノン11g(0.100mole)を使用し、合成例3と同様に反応、後処理を行つた。

- 22 -

白色固体、収量 $16.2g$ 。NMRによりその構造が化合物Ⅲ/1であることを確認し、VPOにより数平均分子量を測定したところ $\bar{M}_n = 1580$ であつた。

#### 合成例6 (化合物例Ⅲ/3の合成)

合成例3における、1,6-ヘキサジオールの代わりに、2-メトキシ-4-ヒドロキノン $14g$  ( $0.100\text{ mole}$ )を使用し、合成例3と同様に反応、後処理を行つた。淡褐色粘稠液体、収量 $19.1g$ 。NMRによりその構造が化合物Ⅲ/3であることを確認し、VPOにより数平均分子量を測定したところ、 $\bar{M}_n = 1240$ であつた。

#### 合成例7 (化合物例Ⅲ/5の合成)

エタノール $76g$  ( $1.65\text{ mole}$ )、ピリジン $130.5g$  ( $1.65\text{ mole}$ )、メチルエチルケトン $100\text{ ml}$ の溶液に、トリクロロメチルシラン $74.8g$  ( $0.500\text{ mole}$ )のメチルエチルケトン $100\text{ ml}$ 溶液を、撹拌及び氷冷下、滴下ロートより約90分間かけて添加した。添加後 $60^\circ\text{C}$ にて、3時間撹拌を続けた。生成した白

- 23 -

厚さ $0.24\text{ mm}$ の2Sアルミニウム板を $80^\circ\text{C}$ に保つた第3磷酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後アルミン酸ナトリウムで約10秒間エッチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行つた。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度 $2\text{ A/dm}^2$ において2分間陽極酸化を行いアルミニウム板を作製した。

次に下記感光液〔A〕の本発明の化合物の種類を変えて5種類の感光液〔A〕-1～〔A〕-5を調整し、この感光液を陽極酸化されたアルミニウム板の上に塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で2分間乾燥して、それぞれの感光性平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-5を作製した。このときの塗布量は全て乾燥重量で $1.5g/\text{m}^2$ であつた。

また、感光液〔A〕-1～〔A〕-5に用いた本発明の化合物は第1表に示す。

#### 感光液〔A〕

本発明の化合物  $0.31g$   
クレゾール-ホルムアルデ

- 25 -

色の塩(ピリジンの塩酸塩)を分別した後、蒸留により、沸点 $142\sim 143^\circ\text{C}$  ( $760\text{ mmHg}$ )の無色透明留分 $7.8g$ を得た。NMRにより、トリエトキシメチルシランであることを確認した。得られたトリエトキシメチルシラン $8.9g$  ( $0.050\text{ mole}$ )及びビスフェノール-A $11.4g$  ( $0.050\text{ mole}$ )のトルエン $80\text{ ml}$ の混合物に縮合触媒としてp-トルエンスルホン酸 $0.1g$ を加え、加熱撹拌した。 $100\sim 110^\circ\text{C}$ にて約4時間かけて、トルエン-エタノールの共沸物約 $20\text{ ml}$ を留去させた。その後、無水炭酸カリウム $0.45g$ を加え中和した後濾過し、得られたトルエン溶液を減圧蒸留により濃縮した。更に真空中(約 $1\text{ mmHg}$ )、約 $40^\circ\text{C}$ に加熱しながら10時間乾燥させた。無色透明粘稠液体、収量 $15.6g$ 。NMRにより、その構造が化合物例Ⅲ/5であることを確認し、VPOにより数平均分子量を測定したところ $\bar{M}_n = 1650$ であつた。

#### 実施例1

- 24 -

ヒドノブラック樹脂  $1.0g$   
1,2-ナフトキノン-4  
-スルホニルクロリド  $0.05g$   
オイルブルー-603  
(オリエント化学工業製)  $0.01g$   
エチレンジクロリド  $10g$   
メチルセロソルブ  $10g$

次に比較例として下記の感光液〔B〕を感光液〔A〕と同様に塗布し、感光性平版印刷版〔B〕を作製した。

#### 感光液〔B〕

フェノール-ホルムアルデ  
ヒドノブラック樹脂と1,2  
-ナフトキノン-2-ジ  
ド-5-スルホニルクロリド  
との縮合生成物  $0.45g$   
クレゾール-ホルムアルデヒド  
ノブラック樹脂  $1.0g$   
1,2-ナフトキノン-2-ジ  
アジド-4-スルホニルクロリド

- 26 -



オイルブルー # 603

(オリエント化学工業特製) 0.01g

エチレンジクロリド 10g

メチルセロソルブ 10g

乾燥後の塗布重量は1.5g/m<sup>2</sup>であつた。

感光性平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-5及び〔B〕の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から露光を行つた。

本発明の優れた感光性を示す為に露光された感光性平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-5及び〔B〕をDP-3B(商品名:富士写真フィルム特製)の1.2倍希釈水溶液で25°Cにおいて60秒間浸漬現像し、濃度差0.15のグレースケールで5段目が完全にクリアーとなる露光時間を求めたところ第1表に示すとおりとなつた。

- 27 -

例1と同様に、感光性平版印刷版〔C〕-1～〔C〕-4を作製した。

感光液〔C〕

本発明の化合物No. 3 0.31g

クレゾールホルムアルデ

ヒドノブラック樹脂 1.0g

活性光線の照射により酸を

発生し得る化合物 0.05g

オイルブルー

(オリエント化学工業特製) 0.01g

エチレンジクロリド 10g

メチルセロソルブ 10g

塗布量は全て乾燥重量で1.5g/m<sup>2</sup>であつた。また感光液〔C〕-1～〔C〕-4に用いた、活性光線の照射により酸を発生する化合物は第2表に示す。感光性平版印刷版〔C〕-1～〔C〕-4及び実施例1で作製した〔B〕の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から露光を行つた。

- 28 -

第1表

感光性平版印刷版	使用した化合物	露光時間(秒)
〔A〕-1	本発明の化合物No. 6	45
〔A〕-2	本発明の化合物No. 8	30
〔A〕-3	本発明の化合物No. 9	18
〔A〕-4	本発明の化合物No. 11	28
〔A〕-5	本発明の化合物No. 4	42
〔B〕	比較例	65

第1表からわかるように本発明の化合物を用いた感光性平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-5はいずれも〔B〕より露光時間が少なく、感度が高い。

実施例2

下記感光液〔C〕において活性光線の照射により酸を発生し得る化合物の種類を変えて、4種類の感光液〔C〕-1～〔C〕-4を調整し、実施

- 28 -

露光された感光性平版印刷版〔C〕-1～〔C〕-4及び〔B〕をDP-3B(商品名:富士写真フィルム特製)の1.2倍希釈水溶液で25°Cにおいて60秒間浸漬現像し、濃度差0.15のグレースケールで5段目が完全にクリアーとなる露光時間を求めたところ、第2表に示すとおりとなつた。

- 30 -

第 2 表

感光性平版印刷版	活性光線の照射により酸を発生し得る化合物	露光時間(秒)
[C]-1	2-(p-メトキシフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジン	38
[C]-2	2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシチル)-1,3,4-オキサジアゾール	52
[C]-3	4-ジアゾ-ジフェニルアミンのPF <sub>6</sub> <sup>-</sup> 塩	25
[C]-4	N-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルオキシ)フタル酸イミド	38
[B]	比 較 例	60

- 31 -

第2表からわかるように本発明の化合物を用いた感光性平版印刷版[C]-1～[C]-4はいずれも[B]より露光時間が少なく感度が高い。

## 実施例3

実施例2における感光液[C]-2にターフェニルアクリジン又はミヒラーケトンをそれぞれ0.004g添加した感光液[D]-1～[D]-2を調整し、実施例1と同様にして感光性平版印刷版[D]-1～[D]-2を作製した。塗布量はどちらも乾燥重量で1.5g/m<sup>2</sup>であつた。

感光性平版印刷版[C]-2、[D]-1～[D]-2及び[B]を実施例2と同様にして、露光、現像処理を行い、濃度差0.15のグレースケールで5段目が完全にクリアとなる露光時間を求めたところ第3表に示すとおりとなつた。

第 3 表

感光性平版印刷版	添加物(増感剤)	露光時間(秒)
[C]-2	な し	52
[D]-1	ターフェニルアクリジン	35
[D]-2	ミヒラーケトン	45
[B]	比 較 例	60

第3表からわかるように本発明の化合物を用いた感光性平版印刷版[D]-1～[D]-2は活性光線の照射により酸を発生する化合物に増感剤を組合せた結果、更に感度が増大した。

## 実施例4

実施例1の感光液[A]-1、及び本発明の化合物を変えた[A]-6～[A]-7を用い、実施例1と同様にして感光性平版印刷版[A]-1、[A]-6～[A]-7を作製した。塗布量はすべて乾燥重量で1.5g/m<sup>2</sup>であつた。感光液

- 32 -

- 33 -

〔A〕-6～〔A〕-7に用いた本発明の化合物は第4表に示す。

現像許容性を見る為、感光性平版印刷版〔A〕-1、〔A〕-6～〔A〕-7及び〔B〕の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から30秒間露光を行つた。露光された感光性平版印刷版〔A〕-1、〔A〕-6～〔A〕-7及び〔B〕を実施例1と同じ現像液にて、25℃で60秒間及び3分間浸漬現像した。濃度差0.15のグレースケールで60秒間及び3分間現像における完全にクリアとなる段数の差を求めたところ第4表に示すとおりとなつた。

第4表

感光性平版印刷版	使用した化合物	3分間現像と60秒間現像のクリアー部のグレースケール段数差(段)
〔A〕-1	本発明の化合物No. 6	1.0
〔A〕-6	本発明の化合物No. 0	2.0
〔A〕-7	本発明の化合物No. 2	1.5
〔B〕	比較例	2.5

- 34 -

第4表からわかるように本発明の化合物を用いた感光性平版印刷版〔A〕-1、〔A〕-6～〔A〕-7はいずれも、クリアー部のグレースケール段数変化が小さく、現像許容性が大きく優れたものであつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

## 手続補正書

昭和58年11月27日

特許庁長官 殿

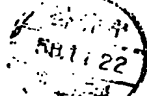
1. 事件の表示 昭和58年特願第146095号
2. 発明の名称 光可溶化組成物
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方式  
点

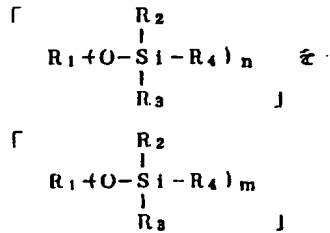
西  
付

- 36 -

補正の対象  
4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

1) 第6頁5行目の



と補正する。

2) 第7頁6行目の

「アルキル、置換基」を  
「アルケニル、置換基」

と補正する。

3) 第13頁5行目の

「エステル基」を  
「シリルエーテル基」

と補正する。

4) 第19頁3行目の

- / -

「アルゴソレ」を  
「アルゴンレ」

と補正する。

5) 第22頁6行目の

「にょち」を  
「にょり」

と補正する。

6) 第26頁2行目の

「ナフトキノン」の後に  
「- ユージアジド」

を挿入する。

- 2 -

## 手続補正書

昭和58年12月27日

特許庁長官 殿

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

明細書の第7頁を別紙と差し替える

1. 事件の表示 昭和58年 特願 第146095号

2. 発明の名称 光可溶化組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 資



万 式 査 査

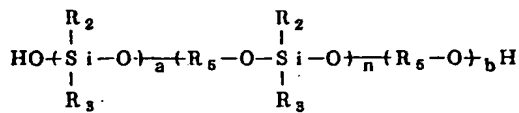
連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537



別 紙

ましくはm



(III)

式中  $\text{R}_1$  は置換基を有していてもよい  $m$  価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は同一でも相異していてもよく、それぞれ水素原子、アルキル、アルケニル、置換基を有していてもよいアリール又はアラルキル、ハロゲン、もしくは  $-\text{OR}_6$  を示す。好ましくは炭素数  $1 \sim 4$  個のアルキル、クロル、もしくは  $-\text{OR}_6$ 、更に好ましくは炭素数  $1 \sim 4$  個のアルキル、又は  $-\text{OR}_6$  を示す。 $\text{R}_5$  は置換基を有していてもよい  $2$  価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。 $\text{R}_6$  は置換基を有していてもよいアルキル、アリール、もしくはアラルキル基、好ましくは炭素数  $1 \sim 8$  個のアルキル、又は炭素数  $6 \sim 15$  のアリール基を示す。また  $\text{R}_5$  と  $\text{R}_6$  が結合して脂肪族環又は芳香族環の一部を形成してもよい。 $m$ 、 $n$  は正の整数、好

## 手 続 補 正 書

昭和 59 年 3 月 26 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 58 年 特 願 第 146095 号
2. 発明の名称 光可溶化組成物
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社  
 代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 富士写真フイルム株式会社 東京本社  
 電話 (406) 2537

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- (1) 第 4 頁 / 0 行目の  
 「53-13342」を  
 「53-133429」

と補正する。

- (2) 第 4 頁 / 1 行目の  
 「16323」を  
 「163234」

と補正する。

- (3) 第 28 頁 9 行目の  
 「第 1 表からわかるように」の前に  
 「なお第 1 表における本発明の化合物 No.  
 6、8、9、11、14 の分子量はいず  
 れも数平均分子量で  $\bar{M}_n = 1400 \sim 2$   
 000 のものであつた。」

を挿入する。

(4) 第29頁4行目の

「No. 13」の後に

「(数平均分子量 $\bar{M}_n = 1240$ )」

を挿入する。

(5) 第34頁13行目の

「とおりとなつた。」の後に

「なお第4表における本発明の化合物No.

6, 10, 12の分子量はいずれも数平

均分子量で $\bar{M}_n = 1100 \sim 1800$ の

ものであつた。また化合物No. 6のX、

Yは $X/Y = 60/40$ (モル比)であ

つた。」

を挿入する。